Über Ortho-Nitrophenylglycine und ihre Reduktionsprodukte.

1,5-Dirhodan-2,4-Dinitrobenzol und einige seiner Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Markus Guggenheim

aus Zurzach (Ct. Aargau).

Berlin 1908.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professor Dr. R. Nietzki und Professor Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 18. November 1907.

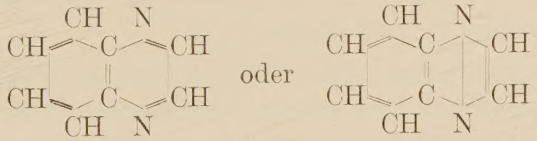
Der Dekan:
Prof. Dr. F. Zschokke.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorfer Straße 26.

I. Über *o*-Nitrophenylglycine und ihre Reduktionsprodukte.

Theoretischer Teil.

Die Körper, die einen Pyrazinkern enthalten, welcher mit einem Benzolkern naphthalinartig kondensiert ist, sind von O. Hinsberg[1]) in seinen grundlegenden Untersuchungen dieser Körperklasse Chinoxaline genannt worden, indem er sie von einer Stammsubstanz, dem Chinoxalin



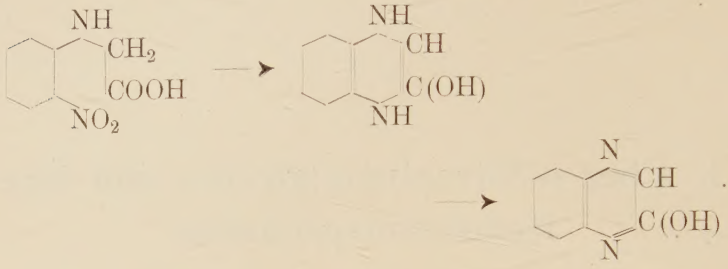
ableitete, Das Chinoxalin selbst stellte Hinsberg dar durch Einwirkung von Glyoxalbisulfit auf Ortho-Phenylendiamin und diese Reaktion ist denn auch der Typus geworden für die wichtigste allgemeine Methode zur Darstellung von Chinoxalinderivaten. Denn diese bilden sich stets, wenn man aromatische Orthodiamine kondensiert mit α-Diketonen oder α-Ketonsäuren, α-halogenierten Ketonen oder α-Oxyketonen oder α-Oxyaldehyden.

Auf anderem Wege ist Plöchl[2]) zu Chinoxalinderivaten gelangt. Er reduzierte orthonitrophenylierte Aminofettsäuren, dabei trat Ringschluß ein und es entstanden 2-Oxy-1.4-Di-

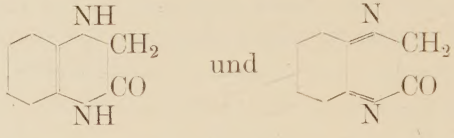
[1]) Ann. **237**, 327; ibid. **248**, 71; ibid. **292**, 245; Ber. **16**, 1531; ibid. **17**, 318; ibid. **18**, 1228 und 1270; ibid. **19**, 483 und 1253.

[2]) Ber. **19**, 8 und 895; vergl. Leuckart, ibid. **19**, 174; Hinsberg, ibid. **19**, 483 und Leuckart und Hermann, ibid **20**, 24.

hydrochinoxaline, die durch Oxydation leicht in die wasserstoffärmeren Chinoxaline verwandelt werden konnten.

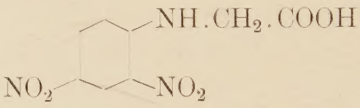


Es ist selbstverständlich, daß für das Oxydihydrochinoxalin und das Oxychinoxalin neben obigen Enolformeln auch die tautomeren Ketoformeln

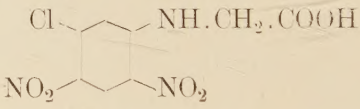


in Betracht kommen, ebenso kann man eine Parabindung der Stickstoffatome annehmen.

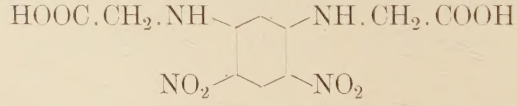
In den folgenden Untersuchungen habe ich diese Plöchlsche Chinoxalinsynthese angewandt bei der Reduktion von 2.4-Dinitrophenylglycin



von 2.4.5-Dinitrochlorphenylglycin

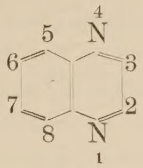


und von 2.4.5-Dinitrophenyldiglycin

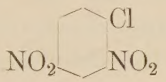


Für die entstehenden Chinoxaline bezw. Dihydrochinoxaline wurden stets die nach dem Erlenmeyerschen Naphthalinschema gebildeten Enolformeln gebraucht, wäh-

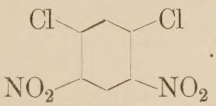
die Numerierung der Substituenten im angegebenen Sinne erfolgt.



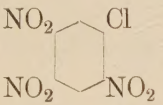
Zur Darstellung obiger unbekannter Phenylglycinderivate bot sich als geeignetes Ausgangsmaterial das 1.2.4-Chlordinitrobenzol



und das 1.5.2.4-Dichlordinitrobenzol[1])



Für letzteres konnte auch das 1.2.4.5-Chlortrinitrobenzol[2])



verwendet werden. Die ortho- resp. paraständigen Chloratome, die sich bekanntlich leicht gegen die Hydroxyl- und Aminogruppe austauschen, taten dies auch mit der primären Aminogruppe des Glykokolls. Auch hier zeigten sich beim Austausch die Gesetzmäßigkeiten, die bereits in früheren Arbeiten von Nietzki und seinen Schülern[3]) festgestellt worden waren; leicht austauschbar, schon beim Erwärmen in alkoholischer Lösung, war im Dinitrodichlorbenzol das erste Chloratom (im Trinitrochlorbenzol die eine Nitrogruppe). Viel schwieriger ließ sich der zweite Substituent einführen. Während nach einem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik[4]) es sehr leicht gelingt, in alkoholischer Lösung unter

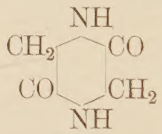
[1]) Körner, Jahresber. **1875**, 323 und Nietzki und Schedler, Ber. **30**, 1666.

[2]) Nietzki und Zänker, Ber. **36**, 3953.

[3]) Schedler, Inaug.-Diss. Basel 1897. Haboscewicz, Inaug.-Diss. Basel 1901. Zänker, Inaug.-Diss. 1903. Sittig, Inaug.-Diss. Basel 1902. Schenkel, Inaug.-Diss. Basel 1905.

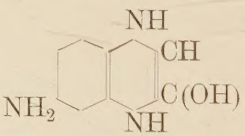
[4]) Pat. Nr. 121211. Friedl. VI S. 97.

Zusatz von Natriumacetat zwei Molekulargewichte *p*-Amidophenol bezw. dessen Carboxyl- oder Sulfoderivate mit dem Dinitrodichlorbenzol in Reaktion zu bringen, gelang es mir nicht, bei tagelangem Kochen der Komponenten in alkoholischer oder amylalkoholischer Lösung, beim Erhitzen in geschlossenem Rohr und bei Anwendung verschiedener Säurebindungsmittel ein Diglycinderivat zu erhalten. Da die früheren Arbeiten gezeigt hatten, daß basische Komponenten sich viel leichter mit den labilen negativen Atomen resp. Gruppen austauschen, so war ein besseres Resultat zu erwarten mit dem viel stärker basischen Glykokollester. Aber auch hier blieb das gewünschte Ergebnis aus, solange mit dem Esterchlorhydrat in alkoholischer Lösung unter Anwendung von Säurebindungsmitteln gearbeitet wurde. Erst als der freie Glykokollester angewandt wurde, gelang es, das erwartete Dinitrophenyldiglycin zu erhalten. Doch blieben Versuche mit Phenylglycin, Homologe dieser Glycinderivate darzustellen, erfolglos. Auch das Diketopiperazin

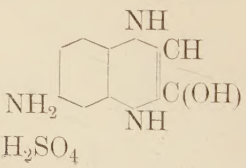


das leicht durch Anhydrisation aus dem Glykokollester entsteht, zeigt keine Neigung, das Wasserstoffatom seiner Imidogruppe gegen ein labiles Chloratom oder eine labile Nitrogruppe auszutauschen.

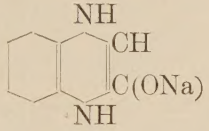
Die Reduktion des Dinitrophenylglycins führte zuerst, wie zu erwarten war, zu 7-Amino-1.4-Dihydro-2-oxychinoxalin,



dessen Salze ziemlich beständig sind. Das Sulfat

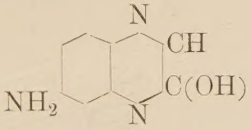


zeigt in wäßriger Lösung eine eigentümliche hydrolytische Spaltung, indem aus obigem, farblosem, zweisäurigem Salz ein einsäuriges entsteht, das schön rotgefärbt ist, aber 1 Molekül Wasser besitzt, das erst bei 180° vollständig vertrieben werden konnte, wobei aber Entfärbung eintritt. Es ist zweifelhaft, ob man dieses Molekül Wasser als Krystallwasser bezeichnen darf. Ein ähnliches Verhalten zeigt nach Hinsberg das Natriumsalz des 1.4-Dihydro-2-oxychinoxalins



welches ebenfalls 1 Molekül Krystallwasser enthält, das erst zwischen 160—170° vollständig weggeht.

Das Aminodihydrooxychinoxalin selbst, eine in Wasser, Äther, Essigäther leicht lösliche Base konnte nicht isoliert werden der großen Oxydierbarkeit wegen, die offenbar durch die Tendenz zur Bildung eines tertiären Stickstoffringes hervorgerufen wird. Das Oxydationsprodukt, das 7-Amino-2-oxychinoxalin,



bildet schwerlösliche, gelbgrüne, fluoreszierende Krystallblättchen. Die Fluoreszenz verschwindet beim Acetylieren. Der basische Charakter ist zurückgetreten, die Bildung der gelben Salze findet nur mit konzentrierteren Säuren statt, während mit Alkalien farblose, leicht lösliche Salze entstehen.

Analoge Verhältnisse zeigen sich bei den Reduktionsprodukten des Chlordinitrophenylglycins. Während aber beim chlorfreien Produkt die Salze der Dihydrobase in wäßriger Lösung beständig sind, tritt bei den Salzen des Chloraminodihydrooxychinoxalins beträchtliche Hydrolyse auf. Auch konnte hier die unbeständige Dihydrobase isoliert werden, da sie in Wasser viel weniger löslich ist.

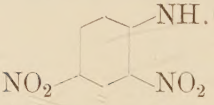
---

[1]) Hinsberg, Ann. **248**, 73 ff.

Die Reduktion des Dinitrophenyldiglycins führte zunächst zu einem Bis-dihydrooxychinoxalin. Aus dessen farblosen Hydrochlorat konnte das schwachgelbe Bis-dihydrooxychinoxalin isoliert werden. Dieses ist aber sehr unbeständig und verwandelt sich in kurzer Zeit in das wasserstoffärmere, rotbraune, schwerlösliche Bisoxychinoxalin, das durch verschiedene Betätigung der basischen Eigenschaften seiner tertiären Stickstoffatome mit Mineralsäuren verschiedene Salze bildet, von denen namentlich ein tiefrot gefärbtes, das aber nur in Lösung existiert, charakteristisch ist. Mit konzentrierter Natriumcarbonatlösung und natürlich noch besser mit Alkalien bildet das Bisoxychinoxalin leichtlösliche, fast farblose Alkalisalze. Acetylprodukte konnten keine dargestellt werden.

Experimenteller Teil.

2=4=Dinitrophenylglycin,



20 g Chlordinitrobenzol (1.2.4) und 7.5 g Glykokoll werden mit 20 g entwässertem Natriumacetat in 100 ccm gewöhnlichen (96-prozentigem) Alkohol am Rückflußkühler erhitzt. Nach 2—3 Stunden ist die Reaktion beendet; der Alkohol wird abdestilliert und der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen und filtriert. Das Filtrat enthält das Natriumsalz des Dinitrophenylglycins und läßt dieses selbst beim Ansäuern mit verdünnter Mineralsäure in citronengelben Nadeln und Blättchen auskrystallisieren.

Man reinigt das Dinitrophenylglycin am besten durch Herstellung des Natriumsalzes und nachheriges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. In diesem ist es in der Hitze leicht löslich; schwer löslich ist es in heißem Wasser, aus dem es in langen, durchsichtigen, gelben Nadeln auskrystallisiert. In Aceton ist die Löslichkeit sehr groß; auch Eisessig und Toluol nehmen in der Hitze beträchtliche Mengen auf. Schmp. 202°.

Analysen:

I. 0.2430 g Substanz: 0.3557 g CO_2 und 0.0724 g H_2O.
II. 0.1842 g Substanz: 29 ccm N (20°, 735 mm).

Ber. für $C_8H_7N_3O_6$:		Gefunden: I.	II.
C	39.83	39.92	— %
H	2.90	3.33	— »
N	17.43	—	17.74 »
O	39.84	—	— »

Das Dinitrophenylglycin ist eine ziemlich starke Säure und bildet in Wasser leicht lösliche Alkalisalze.

Das Bariumsalz

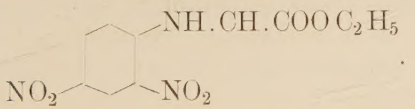
erhält man durch Kochen einer Suspension von Bariumcarbonat und Dinitrophenylglycin in Wasser. Man filtriert heiß, engt das Filtrat ein und erhält aus der konzentrierten Lösung das Bariumsalz in filzigen, gelben Nädelchen.

Bariumbestimmung:

I. 0.2267 g Substanz: 0.0851 g $BaSO_4$.
II. 0.2082 g Substanz: 0.0786 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_8H_6N_3O_6Ca$: (ba = ½ Ba)		Gefunden: I.	II.
Ba	22.25	22.09	22.22 %

2-4-Dinitrophenylglycinester,



Noch leichter als mit dem Glykokoll findet die Kondensation des Chlordinitrobenzols mit dem Glykokollester statt. Salzsaurer Glykokollester, den man aus Glykokoll sehr leicht nach der Methode von Curtius erhält und Chlordinitrobenzol werden in äquivalenten Mengen mit der zur Neutralisation nötigen Menge Natriumbicarbonat in alkoholischer Lösung ca. ½ Stunde erhitzt bis zum Aufhören der anfangs heftigen Kohlendioxydentwicklung. Längeres Erhitzen empfiehlt sich nicht, da sich sonst leicht dunkelgefärbte Nebenprodukte bilden. Hat man nicht zu viel Alkohol genommen (100 ccm auf 20 g Chlordinitrobenzol), so erstarrt das Reaktionsprodukt

zu einem gelben Krystallbrei. Derselbe wird abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol so lange gewaschen, bis dieser nicht mehr dunkelgefärbt abfiltriert; aus heißem Alkohol umkrystallisiert, erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 141—142°.

In Wasser ist Dinitrophenylglycinester unlöslich, in Benzol, Toluol ziemlich leicht löslich, in Aceton sehr leicht und in Äther nur wenig löslich.

Analysen:

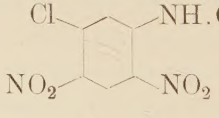
I. 0.1734 g Substanz: 0.2826 g CO_2 und 0.0706 g H_2O.
II. 0.2151 g Substanz: 29.9 ccm N (22°, 742 mm).

Ber. für $C_{10}H_{11}O_6N_3$:		Gefunden: I.	II.
C	44.61	44.45	— %
H	4.08	4.52	— «
N	15.62	—	15.70 »
O	35.59	—	— »

Aus dem Dinitrophenylglycinester erhält man leicht das Dinitrophenylglycin durch Verseifen mit Schwefelsäure. Man löst den Ester in konzentrierter Schwefelsäure und gibt das gleiche Volumen Wasser zu. Dann kocht man auf und gießt die Lösung in kaltes Wasser, worauf sich das Dinitrophenylglycin in gelben Kryställchen abscheidet.

Umgekehrt läßt sich das Dinitrophenylglycin leicht verestern, wenn man es in konzentrierter Schwefelsäure löst und die Lösung mit dem zweifachen Volumen Alkohol verdünnt. Beim Erkalten scheidet sich der Ester in glänzenden Krystallen aus.

5-Chlor-2-4-dinitrophenylglycin,



Aus dem symmetrischen *m*-Dinitrodichlorbenzol wurde das Monoglycinderivat auf analoge Weise erhalten, wie das Dinitrophenylglycin aus dem Monochlordinitrobenzol. In alkoholischer Lösung werden die berechneten Mengen Dinitrodichlorbenzol und Glykokoll unter Zugabe des zur Bindung

der freiwerdenden Salzsäure nötigen Natriumacetats ca. zwei Stunden erhitzt. Aus der wässrigen Lösung des leichtlöslichen Natriumsalzes fällt beim Ansäuern das Chlordinitrobenzol in schön gelben rhombischen Blättchen. Diese sind leichtlöslich in Benzol, Toluol, Eisessig und werden aus Alkohol, in dem sie etwas schwerer löslich sind, umkrystallisiert. Aus heißem Wasser, in dem die Löslichkeit nur gering ist, wird das Chlordinitrophenylglycin in langen Nadeln erhalten. Schmp. 206°.

Analysen:

I. 0.1831 g Substanz: 0.0912 g AgCl.
II. 0.1644 g Substanz: 0.0825 g AgCl.
III. 0.1946 g Substanz: 0.2474 g CO_2 und 0.0456 g H_2O.
IV. 0.1921 g Substanz: 26.4 ccm N (21°, 734 mm).

Ber. für $C_8H_6O_6N_3Cl$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	34.85	—	—	34.68	—	%
H	2.18	—	—	2.62	—	»
N	15.25	—	—	—	15.41	»
Cl	12.25	12.31	12.41	—	—	»
O	34.85	—	—	—	—	»

Die Alkalisalze des Chlordinitrophenylglycins sind in Wasser mit gelbbrauner Farbe leicht löslich.

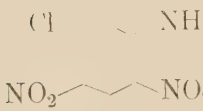
Das Bariumsalz krystallisiert aus Wasser in feinen, gelben Nädelchen und wird aus der Säure durch Kochen mit einer wässrigen Suspension von Bariumcarbonat erhalten.

Analyse:

0.1919 g Substanz: 0.0656 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_8H_5O_6N_3Clba$ (ba = ½ Ba):	Gefunden:
Ba 20.02	20.12

Chlordinitrophenylglycinester,



Der Chlordinitrophenylcinester entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man Glykokollesterchlorhydrat mit Dinitrodichlorbenzol in alkoholischer Lösung unter Zugabe der be-

rechneten Menge Natriumbicarbonat bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung kocht. Längeres Erhitzen ist auch hier zu vermeiden. Der Krystallbrei wird abgesaugt und in ähnlicher Weise wie der Dinitrophenylglycinester gereinigt. Zuletzt krystallisiert man aus Alkohol oder Eisessig um. In Aceton ist der Ester in der Kälte leichtlöslich, in Benzol, Toluol, Eisessig ist die Löslichkeit in der Hitze ziemlich groß, während Äther geringere, Wasser gar keine Lösungsfähigkeit zeigt. Auch dieser Ester ließ sich mit Schwefelsäure in das Glycin und Alkohol zerlegen, und umgekehrt entstand er aus den Komponenten bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure. Schmp. 146°.

Analysen:

I. 0.2464 g Substanz: 0.3554 g CO_2 und 0.0751 g H_2O.

II. 0.2315 g Substanz: 28.8 ccm N (22°, 737 mm).

III. 0.1926 g Substanz: 0.0910 g AgCl.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_3O_6Cl$:		Gefunden: I.	II.	III.	
C	39.54	39.34	—	—	%
H	3.30	3.41	—	—	»
N	13.84	—	13.97	—	»
O	31.64	—	—	—	»
Cl	11.68	—	—	11.68	»

2-4-Dinitrophenyl-1-5-diglycinester,

$$COOC_2H_5.CH_2.NH \diagdown\diagup NH.CH_2.COOC_2H_5$$

$$NO_2 \diagup\diagdown\diagup\diagdown NO_2$$

Der Dinitrophenyldiglycinester ließ sich nicht analog wie die Monosubstitutionsprodukte darstellen. Aus Glykokollesterchlorhydrat und Dinitrodichlorbenzol bildete sich in alkoholischer Lösung stets das Monosubstitutionsprodukt, trotzdem die freiwerdende Salzsäure durch Natriumacetat und Natriumbicarbonat abgestumpft resp. gebunden wurde. Auch in amylalkoholischer Lösung, bei Anwendung von 1,2,4,5-Trinitrochlorbenzol oder Chlordinitro-phenylglycin statt Dinitrodichlorbenzol, konnten nicht zwei Glycinreste in den Benzolkern eingeführt werden. Ein positives Resultat wurde

erst bei Anwendung des freien Glykokollesters erhalten, der nach der Methode von Emil Fischer[1]) dargestellt wurde.

50 g Glykokollesterchlorhydrat werden in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung im Kältegemisch mit 100 ccm Äther und 80 ccm 33-prozentiger Natronlauge übergossen und so lange gekörntes Kaliumcarbonat zugegeben, bis die wäßrige Lösung zu einem dicken Brei wird. Nach tüchtigem Umschütteln wird die ätherische Lösung abgegossen und noch zwei- bis dreimal mit weniger Äther extrahiert. Sämtliche Operationen müssen bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen werden. Der Äther wird abdestilliert; der Rückstand braucht nicht destilliert zu werden und wird am besten sofort zur Kondensation verwendet, da er sich leicht zu Diketopiperazin anhydrisiert, welches mit Dinitrodichlorbenzol nicht reagiert.

Der freie Glykokollester ersetzt sowohl die beiden labilen Chloratome des Dinitrodichlorbenzols, wie auch das eine des Chlordinitrophenylglycins oder -glycinesters. Es ist am vorteilhaftesten, von letzterem auszugehen. Der Chlordinitrophenylglycinester wird fein pulverisiert und in etwas mehr als die berechnete Menge Glykokollester eingetragen. Da bei der Reaktion Salzsäure abgespalten wird, wird ein Äquivalent des Esters zu deren Bindung verbraucht. Man verdünnt diesen zweckmäßig mit $^1/_5$ Vol. absoluten Alkohol und erhitzt das Gemenge zwei Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad. Das Reaktionsprodukt ist gelbbraun gefärbt und wird mehrmals mit heißem Alkohol extrahiert, wobei dunkelgefärbte Nebenprodukte in Lösung gehen. Der hellgelbe Rückstand ist fast völlig reiner Dinitrophenyldiglycinester und wird von geringen Beimengungen unveränderten Chlordinitrophenylglycinesters am besten durch Umkrystallisieren aus Toluol befreit. Das so erhaltene Produkt erwies sich als völlig chlorfrei, ist in Alkohol, Äther, Aceton schwer, leichter in Benzol und Toluol löslich. Aus Eisessig krystallisiert es in gelben Nadeln vom Schmp. 196°.

Analysen:

I. 0.1831 g Substanz: 0.3039 g CO_2 und 0.0841 g H_2O.

II. 0.2664 g Substanz: 35 ccm N (17°, 745 mm).

[1]) Ber. 34, 437.

Ber. für $C_{14}H_{18}O_8N_4$:		Gefunden: I.	II.
C	45.40	45.26	— %
H	4.87	5.14	— »
O	34.60	—	— »
N	15.13	—	15.16 »

Der Dinitrophenyldiglycinester konnte analog wie die Monosubstitutionsprodukte aus dem Dinitrophenyldiglycin mit Schwefelsäure und Alkohol erhalten werden. Umgekehrt gelangte man durch Verseifen des Esters mit 50-prozentiger Schwefelsäure zum

2-4-Dinitrophenyl-1-5-diglycin,

$COOH.CH_2.NH$ $NH.CH_2.COOH$

NO_2 NO_2

Das Dinitrophenyldiglycin konnte nicht aus seinen Komponenten aus Dinitrodichlorbenzol und Glykokoll dargestellt werden. Auch hier blieben Versuche in amylalkoholischer Lösung resultatlos. Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 150° und 120° führte zu dunkelgefärbten, schmierigen Zersetzungsprodukten. Den einzigen Ausweg bot die oben erwähnte Verseifung des Dinitrophenyldiglycinesters. 5 g desselben wurden mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Die Substanz löst sich mit dunkelbrauner Farbe. Darauf gibt man 15 ccm Wasser zu und erwärmt gelinde während ca. 10 Minuten. Dann verdünnt man mit viel Wasser, wobei sich das Dinitrophenyldiglycin als gelbes, krystallinisches Pulver abscheidet. Es ist schwer löslich in allen Lösungsmitteln, in Eisessig, Benzol etc. fast unlöslich. Aus sehr viel Alkohol konnte es umkrystallisiert werden. Bei 265° beginnt die Substanz sich zu bräunen und schmilzt auch bei 275° noch nicht.

Analysen:

I. 0.1957 g Substanz: 0.2742 g CO_2 und 0.0641 g H_2O.
II. 0.2335 g Substanz: 37.1 ccm N (21°, 741 mm).

Ber für $C_{10}H_{10}N_4O_8$:		Gefunden: I.	II.
C	38.22	38.22	— %
H	3.19	3.66	— »
N	17.83	—	17.99 »
O	40.76	—	— »

Bariumsalz des Dinitrophenyldiglycins.

Wenn man das Dinitrophenyldiglycin mit überschüssigem Bariumcarbonat kocht, so geht das Bariumsalz in Lösung und fällt aus dem Filtrat in der Kälte aus. Es bildet gelbe bis braune Nadeln, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analysen:

I. 0.2073 g Substanz: 0.0938 g $BaSO_4$.
II. 0.1725 g Substanz: 0.0235 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden:	
für $C_{10}H_8N_4O_8Ba + 4H_2O$:		I.	II.
H_2O	13.81	—	13.62 %
Ba	26.30	26.63	—

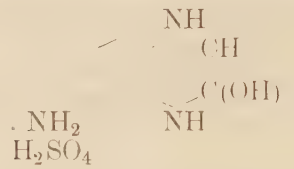
Das Ammonium- und das Natriumsalz sind in Wasser sehr leicht löslich.

Reduktion des Dinitrophenylglycins.

Der feingepulverte Nitrokörper wird in kleinen Portionen in die auf dem Wasserbade etwas vorgewärmte Reduktionsflüssigkeit (Zinnchlorür + konzentrierte Salzsäure + Stücke metallischen Zinns) eingetragen. Bei Anwendung des Dinitrophenylglycinesters findet dabei Verseifung statt, dann löst und reduziert sich der Nitrokörper. Man hat dabei eine zu heftige Reaktion und zu starke Erwärmung zu vermeiden, da sonst leicht sekundäre Reduktionsprodukte entstehen. Ist alles reduziert, so erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbad und dampft dann die Salzsäure ab. Den Rückstand nimmt man mit wenig Wasser auf und läßt ca. 12 Stunden stehen. Gewöhnlich scheidet sich dann ein Zinndoppelsalz in häufig rötlich gefärbten, bisweilen auch farblosen Nadeln ab. Dieses wird in wenig mit Salzsäure etwas angesäuertem Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zum größten Teil entzinnt. Wenn sich das Zinndoppelsalz nicht abscheidet, was bisweilen vorkommt, so kann die Entzinnung nach stärkerem Verdünnen des gelösten Rückstandes direkt vorgenommen werden. Das Filtrat vom Zinnsulfid ist farblos, oft auch gelblich, und wird im Leuchtgasstrom auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft, mit Wasser aufgenommen und durch erneutes Einleiten von Schwefelwasserstoff völlig entzinnt. Die zinnfreie Lösung

hinterläßt das farblose Hydrochlorat des 7-Amido-dihydro-2-oxy-chinoxalins. Dieses selbst konnte nicht umkrystallisiert werden, da es in Wasser zu leicht, in Alkohol fast völlig unlöslich ist. In feuchtem Zustand oxydiert es sich leicht an der Luft unter Rotfärbung. Um ein analysenreines Produkt zu gewinnen, verwandelt man das Hydrochlorat zweckmäßig in das

7-Amido-1,4-Dihydro-2-Oxy-Chinoxalinsulfat,



Das farblose Hydrochlorat wird in möglichst wenig Wasser gelöst, dann mit viel Alkohol verdünnt und nicht zu wenig ca. 20-prozentige Schwefelsäure zugegeben. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Sulfats in glänzenden, farblosen Blättchen. Ein eigenartiger hydrolytischer Vorgang (s. unten) machte es unmöglich, das Salz aus Wasser oder verdünnter Schwefelsäure umzukrystallisieren. Zur weiteren Reinigung wurde es in 60-prozentiger Schwefelsäure gelöst und mit ungefähr dem gleichen Quantum Alkohol versetzt. Nachdem das Sulfat mit Alkohol gewaschen war, wurde es über konzentrierter Schwefelsäure und bei 120° im Trockenschrank getrocknet.

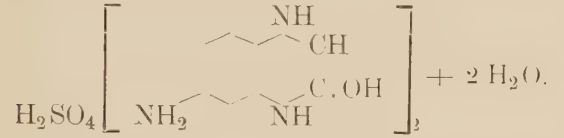
Analysen:

I. 0.2866 g Substanz: 0.3890 g CO_2 und 0.1149 g H_2O.
II. 0.2535 g Substanz: 36.8 ccm N (22°, 738 mm).
III. 0.2568 g Substanz: 0.2355 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_8N_3H_{11}O_5S$:		Gefunden: I.	II.	III.	
C	36.78	36.93	—	—	%
H	4.21	4.48	—	—	»
N	16.09	—	16.31	—	»
O	30.65	—	—	—	»
S	12.26	—	—	12.59	»

Das weiße Sulfat wird bei längerem Stehen an der Luft oxydiert und violettfarben. Läßt man es längere Zeit in

Wasser suspendiert, so wandelt es sich in ein säureärmeres Salz um, dessen Zusammensetzung folgender Formulierung entspricht:



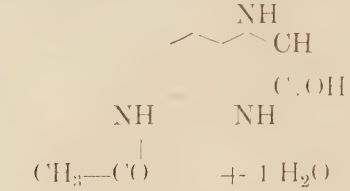
Dieses Salz krystallisiert in schön roten, derben Krystallen und entsteht durch Hydrolyse aus dem weißen Sulfat, welches sich in säurearmer, wäßriger Lösung stets zum Teil in diesem Sinne hydrolysiert. Deshalb konnte auch das weiße Sulfat aus Wasser nicht krystallisiert werden. Wenn das rote Sulfat in heißem Wasser, in dem es bedeutend schwerer löslich ist als das weiße, gelöst wird, so fällt in der Kälte, namentlich beim raschen Abkühlen, weißes Sulfat aus, allerdings untermengt mit dem roten Körper. Ob sich dabei ein Teil der säureärmeren roten Verbindung zur Bildung der säurereicheren vollständig in Base und Säure spaltet, wurde nicht bewiesen. Eigentümlich ist die Tatsache, daß die Substanz stets eine Molekel Wasser enthält, die nicht ohne weiteres als Krystallwasser darf angesprochen werden. Denn erstens konnte durch Erhitzen auf 130° das Wasser nicht vertrieben werden und zweitens existierte diese Molekel Wasser auch noch im unten beschriebenen Acetylderivat. Beim Erhitzen auf 180° geht dieses „Krystallwasser" allerdings verloren, die rote Substanz wird aber dabei gelbgrünlich.

Analysen:

I. 0.2085 g Substanz verloren bei 180° 0.0165 g H_2O.
II. 0.2164 g Substanz: 0.3293 g CO_2 und 0.1050 g H_2O.
III. 0.1637 g Substanz: 0.0825 g $BaSO_4$.
IV. 0.1795 g Substanz: 28.8 ccm N (22°, 739 mm).

für $C_5H_{10}N_3O_3\frac{S}{2}\left(\frac{S}{2}=16\right)+1H_2O$	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	41.74	—	41.50	—	— %
H	5.21	—	5.43	—	— »
S	6.96	—	—	6.92	— »
N	18.26	—	—	—	18.05 »
O	27.92	—	—	—	— »
H_2O	7.88	7.91	—	—	— %

Acetylderivat
7-Amido-1,4-Dihydro-2-oxychinoxalin,



Amidodihydrooxychinoxalinsulfat wird in wenig heißem Wasser gelöst und mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gut durchgeschüttelt. Zur Bindung der Schwefelsäure gibt man ungefähr die zu deren Bindung berechnete Menge konzentrierter Natriumacetatlösung zu und schüttelt nochmals gut durch. Dann scheidet sich bald das Acetylprodukt in weißen Nädelchen ab. Dasselbe ist fast in sämtlichen Lösungsmitteln unlöslich, in kochendem Wasser löste es sich ziemlich und noch besser in heißem Eisessig. Aus Wasser umkrystallisiert, wird es in fast farblosen Nadeln erhalten, die bei 270° noch nicht schmelzen.

Analysen:

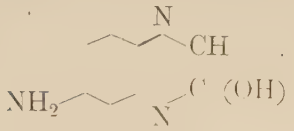
I. 0.2188 g Substanz: 0.4303 g CO_2 und 0.1197 g H_2O.
II. 0.1418 g Substanz: 24 ccm N (22°, 737 mm).

Ber. für $C_{10}H_{13}O_3N_3$		Gefunden I.	II.
C	53.81	53.64	— %
H	5.83	6.12	— »
O	21.53	—	— »
N	18.83	—	18.81 »

Aus dem weißen Sulfat konnte auf analoge Weise ein Acetylderivat dargestellt werden, das aus heißem Wasser in Aggregaten von kleinen, gelblichen Kryställchen sich langsam ausschied. Es wurde nicht analysiert.

Es gelang nicht, aus den Salzen des Amino-Dihydrooxychinoxalins die Base zu isolieren. Sie läßt sich zwar aus wäßriger Lösung mit Essigäther extrahieren, wenn man mit schwachem Alkali die Mineralsäure bindet. Nach dem Abdunsten des Essigäthers im Leuchtgasstrom verwandelt sich die Dihydrobase beim Zutritt der Luft fast sofort in das um zwei Wasserstoffatome ärmere

7-Amido-2-oxychinoxalin,



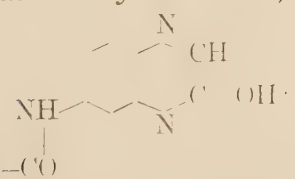
Diese Base kann viel leichter erhalten werden, wenn man das durch Reduktion des Dinitrophenylglycins erhaltene Hydrochlorat des Amidodihydrooxychinoxalins in Wasser löst und mit Natriumcarbonat versetzt. Die schwach alkalische Lösung oxydiert sich und nach einigen Tagen hat sich das Oxydationsprodukt in grüngelb fluoreszierenden Krystallblättchen abgeschieden. Rascher, aber weniger schön und rein erhält man das Amidooxychinoxalin beim Durchleiten eines Luftstromes in der Wärme. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, nur Eisessig nimmt größere Mengen auf. Aus sehr viel Wasser wurde umkrystallisiert. Die Substanz schmilzt nicht bei 280° und ist beständig gegen Oxydationsmittel. Sie zeigt amphoteren Charakter; mit starken Alkalien bildet sie leicht lösliche Alkalisalze, in konzentrierten Mineralsäuren bildet sie gelb gefärbte Salze. Die wäßrige Lösung ist gelb gefärbt und fluoresziert im durchfallenden Licht schön grün. Die Fluoreszenz wird durch Zusatz von Alkohol erhöht, verschwindet aber beim Acetylieren.

Analysen:

I. 0.2081 g Substanz: 0.4570 g CO_2 und 0.0855 g H_2O.
II. 0.2713 g Substanz: 61.4 ccm N (20°, 741 mm).

	Ber. für $C_8H_7ON_3$:	Gefunden: I.	II.
C	59.63	59.89	— %
H	4.34	4.59	— »
N	26.08	—	25.71 »
O	9.94	—	— »

Acetamidooxychinoxalin,



Das Amidooxychinoxalin wird in wenig heißem Eisessig gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volum Essigsäure-

anhydrid versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach dem Erkalten bringt man das acetylierte Produkt durch Zusatz von Wasser zur Abscheidung. Es bildet fast farblose Nädelchen die aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. In allen andern gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eisessig ist es unlöslich. Bei 280° schmolz die Substanz noch nicht.

Analysen:

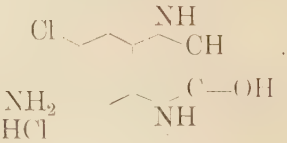
I. 0.1851 g Substanz: 0.4067 g CO_2 und 0.0769 g H_2O.
II. 0.2042 g Substanz: 37.0 ccm N (21°, 738 mm).

Ber. für $C_{10}H_9O_2N_3$:		Gefunden: I.	II.	
C	59.11	59.92	—	%
H	4.43	4.65	—	»
N	15.76	—	—	»
O	20.69	—	20.48	»

Reduktion des Chlordinitrophenylglycins.

20 g des Nitrokörpers werden portionenweise in das Reduktionsgemisch (Zinnchlorür + konzentrierter Salzsäure + Zinn) eingetragen und unter tüchtigem Umschütteln auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt. Zu der klaren, fast farblosen Lösung gibt man etwa $^1/_3$ des Volumens Alkohol und läßt über Nacht stehen, worauf das Zinndoppelsalz in farblosen, durchsichtigen Krystallen sich fast vollständig abgeschieden hat. Dieses wird in heißem Wasser unter Zugabe von wenig Salzsäure gelöst und in der Wärme Schwefelwasserstoff eingeleitet und sofort filtriert, denn aus der entzinnten Lösung krystallisiert beim Abkühlen das ziemlich schwer lösliche

Hydrochlorat des 6-Chlor-7-Amido-1,4-Dihydro-2-oxy-chinoxalins,



Dieses Salz kann aus heißem Wasser umkrystallisiert werden, wobei es sowohl unter Abscheidung der Base hydrolysiert, als auch unter Gelbfärbung oxydiert wird. Die Hydro-

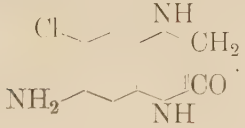
lyse kann durch Zusatz von Salzsäure, die Oxydation durch möglichst rasches Arbeiten hintangehalten werden. Das so erhaltene schwach rötlich gelbe Salz enthält ein Molekulargewicht Krystallwasser und wurde über Natronkalk, sodann bei 120° im Trockenschrank getrocknet.

Analysen:

I. 0.1684 g Substanz: 0.2524 g CO_2 und 0.0605 g H_2O.
II. 0.1875 g Substanz: 30.3 ccm N (18°, 732 mm).
III. 0.1691 g Substanz: 0.2071 g AgCl.
IV. 0.2075 g Substanz verloren 0.0150 8 H_2O bei 120°.

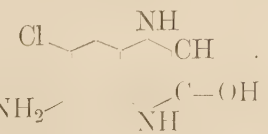
Ber. für $C_8H_8ON_3Cl + 1H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	41.04	40.88	—	—	—	%
H	3.85	4.02	—	—	—	»
Cl	30.31	—	—	30.28	—	»
O	6.84	—	—	—	—	»
N	17.96	—	18.26	—	—	»
H_2O	7.14	—	—	—	7.23	»

6-Chlor-4-amido-1.4-dihydro-2-oxychinoxalin,



Wenn man das entzinnte Reduktionsprodukt sofort mit Natriumcarbonat oder Ammoniak schwach alkalisch macht, so scheidet sich die Base in farblosen, feinen Nadeln ab. Rasch abgesaugt, können sie aus Wasser rasch umkrystallisiert werden. Sie enthalten 1 Molekül Krystallwasser, das sie unter Verwittern sehr leicht abgeben. Beim Aufbewahren und beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig oxydiert sich die Dihydrobase sehr leicht zu dem um zwei Wasserstoffatome ärmeren

6-Chlor-7-Amino-2-oxychinoxalin,



Beim Umkrystallisieren der Dihydrobase aus Eisessig erhält man deren Oxydationsprodukt. Dieses ist gelbgrünlich

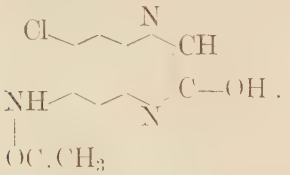
gefärbt und in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig sehr schwer löslich. In kochendem Wasser löst es sich wenig mit blaugrüner Fluoreszenz, die durch Zusatz von Alkohol bedeutend verstärkt wird. Als schwache Base bildet es mit konzentrierter Säure Salze von gelber Farbe, in verdünnten löst sie sich nur wenig, hingegen findet in Alkalien Salzbildung und Lösung statt. Bei 280° schmilzt die Substanz noch nicht, bei stärkerem Erhitzen sublimiert sie in grüngelben, glänzenden Blättchen.

Analysen.

I. 0.1749 g Substanz$_5$ 0.3170 g CO_2 und 0.0594 g H_2O.
II. 0.2199 g Substanz: 42.6 ccm N (21°, 734 mm).
III. 0.2324 g Substanz: 0.1700 g AgCl.

Ber. für $C_8H_6N_3OCl$:		Gefunden: I.	II.	III.	
C	49.12	49.15	—	—	%
H	3.07	3.77	—	—	»
N	21.49	—	21.72	—	»
O	8.18	—	—	—	»
Cl	18.14	—	—	18.09	»

Acetamidochloroxychinoxalin,



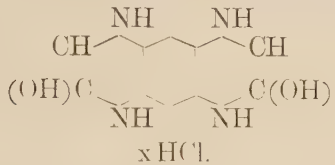
Das Acetylderivat des Chloramidooxychinoxalins oder des Chloramidodihydrooxychinoxalins entsteht leicht beim Erwärmen mit einem Gemisch von 1 Teil Essigsäure und 1 Teil Essigsäureanhydrid. Es läßt sich seiner Schwerlöslichkeit wegen nur aus Eisessig oder besser aus heißem Wasser umkrystallisieren. Aus letzterem erhält man es in schönen, weißen Nadeln, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

Analysen:

I. 0.1974 g Substanz verloren bei 120° 0.0184 g H_2O.
II. 0.1826 g Substanz enthalten 0.0032 g N (nach Kjeldahl verbrauchte ich 22.80 ccm $^1/_{10}$-n. Schwefelsäure).
III. 0.2222 g Substanz: 0.4134 g CO_2 und 0.0737 g H_2O.

Ber. für $C_{10}H_8N_3O_2Cl + 1\,H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.	
C	50.54	7.05	—	—	%
H	3.37	—	50.74	—	»
N	17.68	—	3.71	—	»
O	13.48	—	—	17.52	»
Cl	14.93	—	—	—	»
H_2O	7.05	—	—	—	»

Bis-Dihydrooxychinoxalinchlorhydrat,



$\times HCl$.

Das Bis-Dihydrochinoxalinderivat entstand durch Reduktion des Dinitrophenyldiglycinesters. In die siedend heiße Reduktionsflüssigkeit (Zinnchlorür + konzentrierte Salzsäure + überschüssiges Zinn) wird der feingepulverte Nitrokörper in kleinen Portionen eingetragen. Dabei erfolgt unter Braunfärbung zuerst Verseifung der esterifizierten Carboxylgruppen, dann Lösung unter schwacher Rosafärbung. Hat sich das Reduktionsprodukt in der Mutterlauge etwas angereichert, so fällt es als weißes Hydrochlorat (nicht Zinndoppelsalz) aus. In der Kälte scheidet sich dieses fast vollständig ab, es wird abgesaugt und mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Es ist sehr unbeständig und oxydiert sich an der Luft unter Gelbfärbung. Beim Auflösen in Wasser findet ebenfalls Oxydation und daneben auch Hydrolyse statt, wobei salzsäureärmere Produkte ungelöst bleiben. Wahrscheinlich wird bei der Oxydation durch Umwandlung der sekundären Stickstoffatome in tertiäre der basische Charakter geschwächt. Um ein analysenreines Produkt zu erhalten, wurde schließlich folgendermaßen verfahren: Das Hydrochlorat wird in nicht zu viel heißes Wasser eingetragen und tropfenweise solange konzentrierte Salzsäure zugegeben, bis fast alles gelöst ist. Die prächtig rote Lösung wird heiß filtriert und läßt beim Erkalten ein gelbes Salz in kleinen Nädelchen auskrystallisieren. Enthielt die Lösung sehr viel Säure, so wurde ein fast weißes Salz erhalten. Beim Trocknen über Natronkalk

werden beide Produkte säureärmer und verwandeln sich in grauglänzende Nädelchen. Diese wurden bei 120° getrocknet und analysiert und erwiesen sich als das Hydrochlorat einer zweisäurigen Base.

Analysen:

I. 0.2009 g Substanz: 0.1976 g AgCl.
II. 0.1885 g Substanz: 0.1871 g AgCl.
III. 0.1794 g Substanz: 0.2706 g CO_2 und 0.7313 g H_2O.
IV. 0.1896 g Substanz: 19.2 ccm N (19°, 731 mm).

Ber. für $C_{10}H_{10}N_4O_2 + 2KCl$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	41.25	—	—	41.14	— %
H	4.13	—	—	4.56	— »
N	11.00	—	—	—	11.42 »
O	19.26	—	—	—	— »
Cl	24.37	24.32	24.54	—	— »

Daß auf oben beschriebene Weise ein Produkt erhalten wurde, das annähernd auf diese Formel stimmt, darf wohl als mehr oder weniger zufällig betrachtet werden. Wahrscheinlich findet je nach der Konzentration der Salzsäure ein Übergang vom viersäurigen bis zum einsäurigen Salz resp. bis zur Base statt.

Diese verschiedene Betätigung der vier Stickstoffatome des Bichinoxalins zeigt sich vielleicht noch deutlicher in einer Lösung von konzentrierter Schwefelsäure. Das Dichinoxalin löst sich darin farblos, beim allmählichen Verdünnen mit Wasser geht die Farbe über Blaugrün in Rot über, um bei weiterem Verdünnen gelblich bis farblos zu werden.

Bis-Oxy-Chinoxalin,

Das Hydroderivat dieser Base konnte wohl intermediär erhalten werden, wenn man das farblose Hydrochlorat in wenig Wasser löst und mit Natriumcarbonat die Mineralsäure bindet. Die in filzigen Nädelchen auskrystallisierende Hydrobase ist aber höchst unbeständig und oxydiert sich

fast sofort unter Braunfärbung. Man krystallisiert rasch noch einmal aus Wasser, wobei die Substanz rostbraun und in Wasser sowie allen anderen Lösungsmitteln sehr schwer löslich wird. Bei diesen Oxydationsvorgängen verlieren die Krystalle einen Teil eines Krystallwassers unter Verwitterung. Das Produkt wurde bei 120° getrocknet und analysiert.

Analysen:

I. 0.1963 g Substanz verloren bei 120° 0.0148 g H_2O.
II. 0.2116 g Substanz: 0.4351 g CO_2 und 0.0636 g H_2O.
III. 0.2220 g Substanz: 51.5 ccm N (18°, 742 mm).

Ber. für $C_{10}H_6O_2N_4 + 1H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.	
H_2O	7.76	7.54	—	—	%
C	56.08	—	56.08	—	»
H	2.80	—	3.36	—	»
O	14.95	—	—	—	»
N	26.16	—	—	26.51	»

Für obige Formel eines Bisoxychinoxalins stimmte auch die Tatsache, daß sich kein Benzoyl- oder Acetylderivat herstellen ließ.

Dinitrodichlorbenzol und Phenylglycin.

Phenylglycin und Dichlordinitrobenzol wurden miteinander längere Zeit in alkoholischer Lösung erhitzt unter Beigabe des zur Neutralisation der freiwerdenden Salzsäure nötigen Natriumacetats. Es fand keine Einwirkung statt und die beiden Komponenten konnten unverändert voneinander getrennt werden.

Dinitrodichlorbenzol und 2.5-Diketopiperazin.

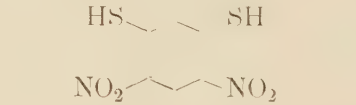
Es wurde versucht, 2.5-Diketopiperazin, das sich leicht aus Glykokollester durch Anhydrisation bildet, mit dem symmetrischen Dichlordinitrobenzol zu kondensieren. Die beiden Komponenten wurden zirka 2 Stunden in alkoholischer Lösung resp. Suspension erhitzt, doch fand keine merkliche Reaktion statt.

II. 1.5-Dirhodan-2.4-Dinitrobenzol und einige seiner Derivate.

Theoretischer Teil.

Das zu einer Nitrogruppe ortho- oder para-ständige Halogen zeigt sich auch gegenüber der Sulfhydrylgruppe-SH labil, so daß man durch Einwirkung von Kaliumhydrosulfid oder Natriumsulfid zu Nitrophenylmercaptanen gelangt [1]).

Es war nun von Interesse, das Verhalten des Dinitrodichlorbenzols in dieser Hinsicht zu prüfen. Doch erschwerte hier die große Oxydierbarkeit der entstehenden Mercaptane zu den entsprechenden Disulfiden eine erfolgreiche Untersuchung. Während z. B. mit Natriumsulfid wohl das Dinitrothioresorcin



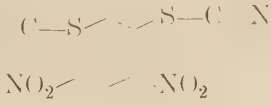
resp. das entsprechende Polysulfid entstand, konnte dieses Produkt doch nicht mehr weiter behandelt werden. Alle Reinigungsversuche scheiterten an seiner Unlöslichkeit in indifferenten Lösungsmitteln (es löst sich nur in Alkalien). Reduktionsversuche blieben erfolglos, weil tiefergehende Zersetzungen unter Schwefelwasserstoffabspaltung eintraten.

Ich hoffte nun auf einem Umweg, über das Dirhodandinitrobenzol, zu den gesuchten Mercaptanderivaten zu gelangen. Schon B. Austen und Smith [2]) hatten die leichte

[1]) Willgerodt, Ber. **18**, 331. Beilstein und Kurbatow, Ann. **197**. 82. Beilstein II, S. 794 (Willgerodt Privatmitteilung).

[2]) Americ. Chem. Journ. **8**, 90.

Austauschfähigkeit des labilen Chlors an 2.4-Dinitrochlorbenzol gegen die Rhodangruppe und Hermann Müller[1]) die Reduktionsprodukte dieses Kondensationsproduktes in alkalischer und saurer Lösung auf das Gründlichste untersucht. Durch Austausch der beiden labilen Chloratome des symmetrischen Metadichlordinitrobenzols gegen zwei Rhodangruppen versuchte ich in analoger Weise das Dirhodandinitrobenzol

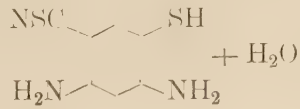


zu erhalten.

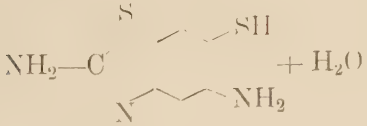
In der Tat bildet sich dieser Körper überraschend leicht, im Gegensatz zu anderen Biderivaten des Dichlordinitrobenzols, wenn man Rhodanammonium mit Dichlordinitrobenzol in alkoholischer Lösung kocht.

Durch Verseifen dieses Dirhodanids mit Schwefelsäure oder mit Alkali entstanden wieder obenerwähnte, schwer lösliche Polysulfide.

Die Reduktion des Dinitrophenyldirhodanids in saurer Lösung (mit Zinn und Salzsäure) führte zu einem beständigen, schön krystallisierenden Produkt, dem folgende Formel zugeschrieben werden mußte:



oder



Wahrscheinlich ist aber die Mercaptangruppe in Disulfidbindung mit derjenigen einer weiteren Molekel.

Das Verhalten gegen alkalische Reduktionsmittel beschreibt der experimentelle Teil ausführlich.

[1]) Inaug.-Diss. Basel 1905.

Experimenteller Teil.

Dirhodandinitrobenzol,

2 Mol. Rhodanammonium und 1 Mol. Dinitrodichlorbenzol werden in alkoholischer (oder Acetonlösung) ca. 1 Stunde gekocht. Es scheidet sich dabei das schwerlösliche Dinitrophenyldirhodanid ab, während ein in Alkohol leichtlösliches Nebenprodukt, das nicht näher untersucht wurde, in Lösung bleibt. Das Dirhodanid wird abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus Toluol umkrystallisiert, aus dem es in langen, citronengelben Nadeln sich ausscheidet. Dieselben enthalten Krystalltoluol, verwittern aber sehr leicht und gehen dann in ein hellgelbes Krystallmehl über. Das Dirhodandinitrobenzol ist in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr schwer, leichter in Benzol, Toluol und Xylol löslich. Aus Eisessig krystallisiert es in gelben Nadeln. Schmp. 193°.

Analysen:

I. 0.1711 g Substanz: 0.2150 g CO_2 und 0.0210 g H_2O.
II. 0.2292 g Substanz: 39.7 ccm N (16°, 734 mm).
III. 0.1868 g Substanz: 0.3068 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_8H_2N_4O_4S_2$:		Gefunden: I.	II.	III.	
C	34.04	34.27	—	—	%
H	0.71	1.37	—	—	»
N	19.85	—	19.76	—	»
O	22.70	—	—	—	»
S	22.70	—	—	22.55	»

2 g Dirhodandinitrobenzol wurden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und erwärmt. Dabei tritt Verseifung der Rhodangruppen ein. Das zu erwartende Dinitrothioresorcin konnte aber nicht isoliert werden, weil sofort durch Oxydation eine Verkettung der Merkaptan- zu Disulfidgruppen eintrat.

Das so entstehende Polysulfid ist in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln unlöslich und konnte nicht ge-

reinigt werden. Ein Reduktionsversuch mit Zinn und Salzsäure war ergebnislos, weil unter Schwefelwasserstoffentwicklung eine weitergehende Zersetzung eintrat.

Verseifungsversuche mit alkoholischem und wäßrigem Alkali führten ebenfalls zu Polysulfiden, die in Alkalien und Schwefelalkalien leicht löslich waren, für die aber kein Krystallisationsmittel gefunden werden konnte.

Wird Dinitrodirhodanbenzol mit alkoholischem Ammoniak übergossen, so findet eine intensive Verfärbung statt. Die Farbe geht von Gelb in Blau und Grün über, um zuletzt wieder in Gelb umzuschlagen. Auch da bildete die Schwerlöslichkeit des gelben Reaktionsproduktes ein Hindernis für die weitere Untersuchung. Da zweifellos verschiedene Produkte dabei entstehen, gaben auch Elementaranalysen kein aufklärendes Ergebnis. Es wurde versucht, durch Reduktion ein gefügigeres Derivat zu erhalten und zu diesem Zwecke Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische, alkoholische Suspension eingeleitet. Der Nitrokörper löst sich dabei mit tiefroter Farbe. Nachdem ca. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt war, wurde zur Trockne gedampft und aufs neue mit alkoholischem Schwefelammonium, wie oben, reduziert. Nach 2—3-maligem Wiederholen dieses Verfahrens wurde der Rückstand andauernd mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und so von dem reichlich ausgeschiedenen Schwefel befreit. Der dunkelrote Rückstand ist unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln und konnte deshalb nicht umkrystallisiert und gereinigt werden. Sehr reichlich wird er von Pyridin und Schwefelalkalien mit tiefroter Farbe aufgenommen; in konzentrierter Schwefelsäure ist er auch größtenteils löslich mit grüngelber Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser in rotbraunen, amorphen Flocken aus. Es dürften Aminodisulfide vorliegen, worauf auch verschiedene andere Eigenschaften deuten; doch erlaubt ein derartig unreines Produkt natürlich keine Schlüsse auf die Konstitution.

Sehr beständig ist Dirhodandinitrobenzol gegen Salpetersäure. Trotz sofortiger Lösung erfolgte mit rauchender Salpetersäure auch bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure und beim Erhitzen keine Einwirkung. Gießt man nach dem

Erkalten das Säuregemisch auf Eis, so fällt das Dirhodandinitrobenzol unverändert wieder aus.

Reduktion des Dinitrodirhodanbenzols.

Das Dinitrodirhodanbenzol wird in üblicher Weise mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Zugabe von Zinn reduziert. Aus dem Reduktionsgemisch scheidet sich das Zinndoppelsalz als ein Brei von feinen Krystallen ab. Dieses konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser nicht gut auf die übliche Weise mit Schwefelwasserstoff zerlegt werden. Viel leichter gelang dies mit konzentrierter Schwefelsäure. Das mit wenig Wasser digerierte Doppelsalz wird mit nicht zu wenig konzentrierter Schwefelsäure versetzt, worauf die Salzsäure entweicht. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Sulfat vollständig aus. Es ist in heißem Wasser sehr schwerlöslich und scheidet sich in der Kälte in farblosen, silberglänzenden Krystallen ab.

Analyse (des bei 120° getrockneten Salzes):

0·2390 g Substanz: 0·5363 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_7H_7N_3S_2 + 1\,H_2O$, H_2SO_4:		Gefunden:
S	30.77	30.82 %

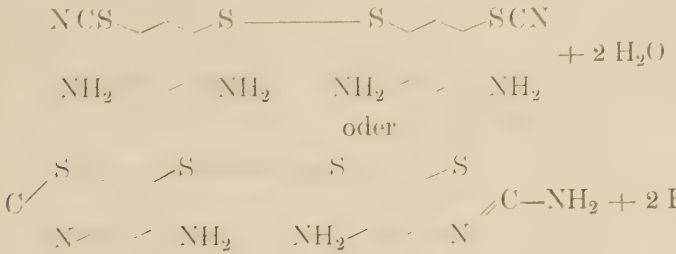
Wird das Sulfat in heißem Wasser gelöst und mit Natriumcarbonatlösung schwach alkalisch gemacht, so fällt beim Erkalten die Base in langen, fast farblosen, schwach bläulichen Nadeln aus. Diese werden am besten aus Wasser, in dem sie in der Hitze wenig löslich sind, umkrystallisiert. Sie zeigen sich auch in Alkohol schwerlöslich, unlöslich in Äther, Aceton, Benzol etc., nur Eisessig nimmt größere Quantitäten auf, die beim Erkalten sehr stark übersättigte Lösungen bilden, aus denen die Base allmählich in feinen, Krystalleisessig enthaltenden Nädelchen auskrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt über 300°; die Substanz färbt sich bei 180° dunkelblau, bei stärkerem Erhitzen violett bis schwarz.

Das Nitrat und das Hydrochlorat der Base sind in Wasser sehr leicht löslich, letzteres kann durch Einleiten von Salzsäuregas wieder ausgefällt werden.

Die Base läßt sich diazotieren und acetylieren. Eine alkoholische Lösung oder eine neutrale wäßrige Lösung des Chlorids, in der Kälte mit Eisenchloridlösung versetzt, gibt

intensive Blaufärbung und Abscheidung von blauen, amorphen Flocken. Diese Blaufärbung wird durch Spuren eines Zinnsalzes verhindert. Verseifungsversuche mit konzentrierten Alkalien zeigten kein Ergebnis.

Eigenschaften und Analysen der Base deuteten darauf hin, daß bei der Reduktion des Dinitrodirhodanbenzols die eine Rhodangruppe zur Merkaptangruppe verseift wird, die sich aber wahrscheinlich mit derjenigen einer andern Molekel unter Disulfidbildung vereinigt. Die andere Rhodangruppe bleibt intakt oder schließt sich, was aus der nicht weiteren Verseifbarkeit hervorgeht, mit der orthoständigen Aminogruppe zu einem Thiazinring. Demnach käme der Base folgende Konstitution zu:



Doch ist diese Konstitution noch sehr hypothetisch, namentlich ist die Gegenwart einer Molekel Wasser, die durch Erhitzen nicht ohne Zersetzung der Substanz konnte vertrieben werden und die auch in den Salzen existiert, nicht erklärlich. Weitere experimentelle Tatsachen müßten beigebracht werden, um obige Formel zu stützen.

Analysen (der bei 130° getrockneten Substanz):

I. 0.1875 g Substanz: 0.2729 g CO_2 und 0.0677 g H_2O.
II. 0.2187 g Substanz: 38.9 ccm N (21°, 736 mm).
III. 0.1610 g Substanz: 0.3535 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_7H_5ON_3S_2$:		Gefunden I.	II.	III.	
C	39.29	39.69	—	—	%
H	3.71	4.04	—	—	»
O	7.48	—	—	—	»
N	19.62	—	20.00	—	»
S	29.90	—	—	30.15	»

Zusammenstellung der Resultate.

1. Wird 2,4-Dinitrochlorbenzol mit Glykokoll in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat gekocht, so entsteht Dinitrophenylglycin.

2. Dieses Dinitrophenylglycin gibt, mit $BaCO_3$ in wäßriger Lösung erhitzt, ein schön krystallisierendes Bariumsalz.

3. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol bildet sich aus dem Dinitrophenylglycin dessen Äthylester; dieser entsteht auch, wenn man Glykokollesterchlorhydrat und Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung unter Zusatz der nötigen Menge Natriumcarbonat erhitzt. Mit 50-prozentiger Schwefelsäure läßt sich der Ester wieder zum Glycin verseifen.

4. Dinitrodichlorbenzol gibt unter analogen Bedingungen wie bei 1 ein Monoglycinderivat des Chlornitrobenzols.

5. Ein Bariumsalz dieses Glycins entsteht beim Kochen mit einer wäßrigen Suspension von Bariumcarbonat.

6. Löst man Chlordinitrophenylglycin in konzentrierter Schwefelsäure und gibt Äthylalkohol zu, so wird die Carboxylgruppe des Glycins verestert. Derselbe Ester bildet sich aus Glykokollesterchlorhydrat und Dichlordinitrobenzols bei Gegenwart eines säurebindenden Mittels.

7. Freier Glykokollester ersetzt die beiden labilen Chloratome des symmetrischen Dichlordinitrobenzol, und man erhält Dinitrophenyldiglycinester.

8. Durch Verseifung dieses Esters gelangt man zum Dinitrophenyldiglycin.

9. Aus diesem läßt sich wie bei 2. und 5. ein schön krystallinisches Bariumsalz darstellen.

10. Bei der Reduktion des Dinitrophenylglycins oder dessen Ester erhält man Amidodihydrooxychinoxalin. Dieses bildet mit Mineralsäuren zwei Salzreihen. Das zweisäurige Sulfat ist farblos; das einsäurige, schön rot gefärbte entsteht aus jenem durch Hydrolyse und enthält eine Molekel Wasser fester gebunden als gewöhnliches Krystallwasser.

11. Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid acetyliert sich die Aminogruppe des Amidodihydroorychinoxalins.

11a. Das Acetylderivat des roten Sulfates enthält ebenfalls eine Molekel „Krystallwasser", die sich ungewöhnlich schwer vertreiben läßt

12. Das Amidodihydrooxychinoxalin ist nicht isolierbar, macht man die Lösungen seiner Salze alkalisch, so scheidet sich das wasserstoffärmere Amidooxychinoxalin in gelbgrün fluoreszierenden Blättchen ab.

13. Das Amidooxychinoxalin läßt sich mit einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid in eine Monoacetylverbindung überführen.

14. Dinitrochlorphenylglycin reduziert sich mit Zinnchlorür und Salzsäure zu Chloramidodihydrochinoxalin, dessen Salze in Wasser ziemlich schwer löslich, oxydierbar und hydrolysierbar sind.

15. Das freie Chloramidodihydrooxychinoxalin läßt sich als farblose, leicht oxydierbare, unbeständige Base aus seinen Salzen mit Alkalibicarbonat abscheiden.

16. Das Chloramidodihydrooxalin wandelt sich beim Aufbewahren und Umkrystallisieren in das fluoreszierende, grüngelbe, schwerlösliche Chloramidooxychinoxalin.

17. Das Chloramidooxychinoxalin läßt sich in üblicher Weise acetylieren. Das entstehende Monoacetylderivat bildet farblose Nadeln.

18. Durch Reduktion des Dinitrophenyldiglycins oder dessen Ester mit Zinnchlorür und Salzsäure gelangt man zum farblosen Chlorhydrat des Bisdihydrooxychinoxalins. Es ist auch in seinen Salzen sehr unbeständig und leicht oxydierbar; doch läßt sich aus dem Hydrochlorat intermediär das fast farblose Bisdihydrooxychinoxalin darstellen.

19. Aus dem farblosen Bis-dihydrooxychinoxalin entsteht in kurzer Zeit durch Luftoxydation ein rotbraunes Bis-oxychinoxalin, das sehr schwer löslich ist und mit Alkalien farblose Salze bildet. Durch verschiedene Betätigung der basischen Eigenschaften der vier tertiären Stickstoffatome lassen sich vier verschiedene Salzreihen unterscheiden, von denen namentlich die intensiv rot gefärbten Salze charakteristisch

sind. Die Salze sind sehr leicht hydrolisierbar und nur mit konzentrierten Mineralsäuren herstellbar.

20. Es gelang nicht, mit Phenylglycin und Dinitrodichlorbenzol ein Kondensationsprodukt zu erhalten, ebenso entsteht mit Diketopiperazin kein additionelles Derivat.

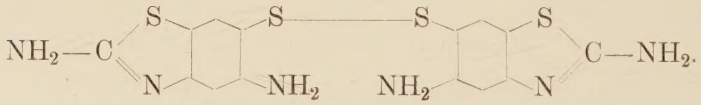
---

21. Natriumsulfid und Dichlordinitrobenzol reagieren miteinander unter Austausch beider labiler Chloratome und Bildung eines schwer löslichen Polysulfids, das nicht krystallisiert und nicht reduziert werden konnte.

22. Rhodanammonium ersetzt im symmetrischen Dichlordinitrobenzol beider Chloratome durch die Rhodangruppe unter Bildung eines sehr beständigen Dinitrodirhodanbenzols. Dieses läßt sich mit Alkalien und mit Schwefelsäure verseifen. Zu den unter 21. beschriebenen schwer löslichen Polysulfiden.

23. Das Reduktionsprodukt des Dirhodandinitrobenzols mit alkoholischem Schwefelammonium ist ein roter, unlöslicher Körper, der den Charakter eines Amidodisuifids besitzt.

24. Die Reduktion des Dinitrodirhodanbenzols mit Zinn und Salzsäure führt zu einem schön krystallisierenden, farblosen Körper, der ein silberglänzendes, schwer lösliches Sulfat bildet und der wahrscheinlich folgende Konstitution besitzt:



Vita.

Ich, Markus Guggenheim, aus Zurzach (Ct. Aargau), wurde geboren im Jahre 1885, als Sohn des Berthold Guggenheim und der Martha geborene Bloch. Nach Absolvierung der Gemeinde- und Bezirksschule Zurzach trat ich, nachdem ich ein Jahr lang Lehrling in einem Manufakturwarengeschäft gewesen war, im Frühjahr 1901 in die Obere Realschule zu Basel ein. Dort erhielt ich im September 1903 das Maturitätszeugnis, auf Grund dessen ich im Oktober desselben Jahres an der philosophischen Fakultät der Universität Basel immatrikuliert wurde. Hier studierte ich Chemie bis zum Herbst 1907. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Practica der Herren:

R. Nietzki, Fr. Fichter, E. Hagenbach-Bischoff, A. Fischer, H. Rupe, H. Kreis, G. Senn, A. Hagenbach.

Allen diesen verehrten Lehrern spreche ich meinen verbindlichen Dank aus.

Basel, Oktober 1907.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium I der Universität Basel ausgeführt. Die Anregung zu dieser Arbeit erhielt ich von Herrn Prof. R. Nietzki. Ich spreche ihm hierfür und für alle bewährten Ratschläge, die er mir zu Teil werden ließ, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus. Auch Herrn Prof. F. Fichter bin ich zu wahrem Dank verpflichtet für das Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte und das er meiner Arbeit angedeihen ließ.